



(19)

(11) Publication number: **11292889 A**

Generated Document

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(21) Application number: **10129406**(51) Intl. Cl.: **C07F 15/00 C23C 16/18**(22) Application date: **03.04.98**

(30) Priority:

(43) Date of application publication: **26.10.99**

(84) Designated contracting states:

(71)

Applicant: **KOJUNDO CHEM LAB CO LTD**(72) Inventor: **KADOKURA HIDEKIMI**

(74)

Representative:

(54)

**TRIMETHYL(ETHYLCYCLOPENTADIENYL)PLATINUM AND ITS PRODUCTION AND PRODUCTION OF PLATINUM-CONTAINING THIN FILM**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a Pt compound which is a liquid at room temperature and which is useful for forming Pt films used as thin films for the electrodes of semiconductor devices by a CVD method, to provide a method for producing the compound, and to provide a method for forming the film from the compound.

**SOLUTION:** New trimethyl(ethylcyclopentadienyl)platinum (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. The new compound is liquid at room temperature, has a sufficient vapor pressure at approximately 35° C, can thereby quantitatively be fed by a gas bubbling method or a liquid mass flow controller method, and can be thermally decomposed on a 150° C substrate to form a pure Pt thin film in a hydrogen atmosphere. The compound can be produced in the maximum yield by reacting trimethyliodoplatinum with sodium ethylcyclopentadienide in a solvent.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-292889

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

C 0 7 F 15/00

C 0 7 F 15/00

F

C 2 3 C 16/18

C 2 3 C 16/18

審査請求 未請求 請求項の数3 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-129406

(22) 出願日

平成10年(1998)4月3日

(71) 出願人 000143411

株式会社高純度化学研究所

埼玉県坂戸市千代田5丁目1番28号

(72) 発明者 門倉 秀公

東京都豊島区千川町1丁目25番7号203室

(54) 【発明の名称】 トリメチル(エチルシクロペンタジエニル)白金とその製造方法及びそれを用いた白金含有薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体装置の電極用薄膜として、Pt膜をCVD法でつくるための室温で液体のPt化合物とその製造方法およびその化合物を用いて膜を作る方法を提供することである。

【解決手段】 新規化合物であるトリメチル(エチルシクロペンタジエニル)白金( $C_2H_5C_5H_4$ )Pt

( $CH_3$ )<sub>3</sub>は、室温で液体であり、35℃付近で十分な蒸気圧を有しているので、CVD原料として、ガスバブリングないし液体マスフローコントローラーにより定量的に供給でき、水素雰囲気下中、150℃の基板上で熱分解し、純Pt薄膜を形成することができた。該化合物は、トリメチルヨード白金とナトリウムエチルシクロペンタジエニドを溶媒中で反応させて高収率で製造できた。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリメチル（エチルシクロペンタジエニル）白金。

【請求項2】 トリメチルヨード白金とナトリウムエチルシクロペンタジエニドを溶媒中で反応させるトリメチル（エチルシクロペンタジエニル）白金の製造方法。

【請求項3】 白金含有薄膜を化学気相成長によりつくる方法で、加熱した基板をトリメチル（エチルシクロペンタジエニル）白金と接触させることを特徴とする白金含有薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、トリメチル（エチルシクロペンタジエニル）白金（ $C_2H_5C_5H_4Pt(CH_3)_3$ ）とその製造方法及びそれを用いて化学気相成長法（以下CVD法と表す）により白金含有薄膜を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ULSIの高集積化に伴い、キャパシターとして高誘電率の（Ba, Sr） $TiO_3$ 薄膜、強誘電体のPb（Zr, Ti） $O_3$ 薄膜、SrBi $2Ta_2O_9$ 薄膜などが開発されつつある。この電極としてPt薄膜が検討されている。該Pt薄膜の製法としては、Pt金属のスパッタリングが多く用いられているが、より微細化した場合のステップカバレージや量産性への対応としては、CVD法が期待されている。CVD法に用いる揮発性のPt化合物としては、トリメチル（シクロペンタジエニル）白金（ $C_5H_5Pt(CH_3)_3$ ）、トリメチル（メチルシクロペンタジエニル）白金（ $CH_3C_5H_4Pt(CH_3)_3$ ）、シクロペンタジエニル（アリル）白金（ $C_5H_5Pt(C_3H_5)$ ）、ジメチル（シクロオクタジエン）白金（ $C_8H_{12}Pt(CH_3)_2$ ）、メチル（カーボニル）シクロペンタジエニル白金（ $C_5H_5Pt(CH_3)(CO)$ ）、トリメチル（アセチルアセトナート）白金（ $C_5H_7O_2Pt(CH_3)_3$ ）、ビス（アセチルアセトナート）白金（ $C_5H_7O_2Pt(CH_3)_2$ ）などが検討されている。この他にも、リンP、フッ素F、塩素Clを含む白金化合物があるが、これらはシリコン半導体製造には好ましくないもので省いた。

【0003】Y. J. Chen and H. D. Kaesz, Appl. Phys. Lett. Vol. 53, 1591 (1988), では、CVD法で原料としてトリメチル（シクロペンタジエニル）白金（ $C_5H_5Pt(CH_3)_3$ ）を用い、25℃ソースからArガスに同伴昇華させ、水素雰囲気1気圧のもとで、180℃のSi基板上にPtを成膜したことが開示されている。膜は輝いており、反射率が高く、XPS分析によればカーボンの混入量は1原子%以下であった。しかし、（ $C_5H_5Pt(CH_3)_3$ ）は融点108℃で、

室温では固体結晶であり、0.1 Torrの蒸気圧は31℃、1 Torrの蒸気圧は58℃付近であり、昇華による供給となる。

【0004】Z. Xue, M. J. Strouse, D. K. Shuh, C. B. Knobler, H. H. D. Kaesz, R. F. Hicks and R. S. Williams, J. Am. Chem. Soc. Vol. 111, 8779 (1989) では、CVD法で原料としてトリメチル（メチルシクロペンタジエニル）白金（ $CH_3C_5H_4Pt(CH_3)_3$ ）を用い、23℃ソースからArガスに同伴昇華させ、同時に水素ガスを熱分解室に入れ、水素を約20%含んだ雰囲気（1気圧）のもとで、120℃のSi基板上にPtを成膜したことが開示されている。膜は輝いており、反射率が高く、XPS分析によればカーボンの混入量は1原子%以下であった。しかし、（ $CH_3C_5H_4Pt(CH_3)_3$ ）は融点30℃の室温では固体結晶であり、0.1 Torrの蒸気圧は30℃、1 Torrの蒸気圧は56℃付近である。昇華あるいは蒸発による供給となる。

トリメチル（メチルシクロペンタジエニル）白金は、加熱すれば液体となるが室温に戻すと固体となるので、装置上対策が必要である。

【0005】USP5130172では、100℃以下の加熱で得られた $L_nMR_m$ で表される有機金属化合物の蒸気を、190℃以下の加熱基板にさらし、次いで100℃以下で水素ガスにさらし、該有機金属と水素を反応させ、金属膜をコーティングするプロセスが開示されている。ここで、 $L_nMR_m$ において、Lは、水素、エチレン、アリル、メチルアリル、ブタジエニル、ペンタジエニル、シクロペンタジエニル、メチルシクロペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、ヘキサジエニル、シクロヘプタトリエニル、またはこれらの誘導体で、炭素数5より小さいアルキル側鎖を少なくとも一つ持つものを表し、Mは、容易に二つの酸化状態をサイクルでき、かつ炭化水素配位子を触媒水添できる金属を表し、Rは、メチル、エチル、プロピル、ブチルを表し、nは、0から金属の価数までの整数で、mは、0から金属の価数までの整数で、かつ（m+n）が金属の価数となる。化合物名を特定したクレームに記載されたPt化合物は、トリメチル（シクロペンタジエニル）白金（ $C_5H_5Pt(CH_3)_3$ ）、トリメチル（メチルシクロペンタジエニル）白金（ $CH_3C_5H_4Pt(CH_3)_3$ ）、シクロペンタジエニル（アリル）白金（ $C_5H_5Pt(C_3H_5)$ ）、シクロペンタジエニル（メチルアリル）白金（ $C_5H_5Pt(CH_3C_3H_4)$ ）、メチルシクロペンタジエニル（メチルアリル）白金（ $CH_3C_5H_4Pt(CH_3C_3H_4)$ ）である。

【0006】上記の化合物のうちで、融点が文献 Dictionary of Organometallic Compounds, Vol. 3 (2nd Ed.

1996, Chapman & Hall)などに記載されているものを挙げると表1となる。

# 化合物の融点一覧表

【0007】

【表1】

化合物	化学式	融点 (°C)
トリメチル(シクロペンタジエニル)白金	$(C_5H_5)Pt(CH_3)_3$	105
トリメチル(エチルシクロペンタジエニル)白金	$(CH_3C_5H_4)Pt(CH_3)_3$	30
シクロペンタジエニル(アリル)白金	$(C_5H_5)Pt(C_3H_5)$	63-64
ジメチル(シクロオクタジエニル)白金	$(C_8H_7)Pt(CH_3)_2$	94-95
メチル(カーボニル)シクロペンタジエニル白金	$(C_5H_5)Pt(CH_3)(CO)$	<-20
トリメチル(アセチルアセトナート)白金	$(C_5H_7O_2)Pt(CH_3)_3$	固体
ビス(アセチルアセトナート)白金	$Pt(C_5H_7O_2)_2$	250

【0008】表1からわかるように、メチル(カーボニル)シクロペンタジエニル白金以外の化合物は、室温25°Cで固体である。メチル(カーボニル)シクロペンタジエニル白金は、CO基を有し保存安定性がやや低いことから、量産用の原料としては問題がある。

【0009】CVD法において、原料化合物を昇華で供給する方式は、液体で供給する方式やキャリアーガスのバブリングによる液体の蒸発で供給する方式に比べ、定量性、制御性、量産性が劣っている。また加熱して液体にできれば、蒸発で供給できるためかなり制御性が向上する。しかしそれでも、室温で液体の化合物を使う場合に比べ、使用できる方式や装置に制約が付く。そのため室温で液体であり、加熱して充分な蒸気圧を有する原料化合物が求められている。しかしCVD法でPtの薄膜を形成でき、室温25°Cで液体で安定であり、かつ蒸気圧を有する化合物は公知でない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、CVD法でPt薄膜を形成する際、室温25°Cで液体で、かつ充分な蒸気圧を有する化合物を開示し、それを用いてCVDを行い、Pt薄膜をつくる方法を提供することである。さらにその化合物の製造方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、長年有機金属化合物の合成およびそれを用いたCVDを研究してきた。上記課題を解決するために、未公知のトリメチル(エチルシクロペンタジエニル)白金( $C_2H_5C_5H_4$ )Pt( $CH_3$ )<sub>3</sub>を合成し、精製し、融点、蒸気圧を測定したところ、好ましい物性であり、さらにそれを

用いCVDでPt膜を作ったところ、安定して良好な膜が得られることを見だし本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、Pt膜をCVD法でつくるための室温25°Cで液体の原料として、トリメチル(エチルシクロペンタジエニル)白金( $C_2H_5C_5H_4$ )Pt( $CH_3$ )<sub>3</sub>を見出したことによる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の化合物はトリメチル(エチルシクロペンタジエニル)白金( $C_2H_5C_5H_4$ )Pt( $CH_3$ )<sub>3</sub>である。また本発明は、量産性に優れた上記化合物の製造方法である。その原型は、Y. J. Chen and H. D. Kaesz, Appl. Phys. Lett. Vol. 53, 1591 (1988)に開示されたトリメチル(シクロペンタジエニル)白金( $C_5H_5$ )Pt( $CH_3$ )<sub>3</sub>の合成法である。それは、トルエン溶媒中で、トリメチルヨード白金Pt( $CH_3$ )<sub>3</sub>IとナトリウムシクロペンタジエニドNa( $C_5H_5$ )を-78°Cから室温で攪拌反応させ、回収し、昇華すると、Ptについて52%の収率で、トリメチル(シクロペンタジエニル)白金( $C_5H_5$ )Pt( $CH_3$ )<sub>3</sub>が得られたことを開示している。本発明者は、Kaeszらの方法において、ナトリウムシクロペンタジエニドの代わりに、ナトリウムエチルシクロペンタジエニドを用いて同様な条件で反応させれば目的のトリメチル(エチルシクロペンタジエニル)白金( $C_2H_5C_5H_4$ )Pt( $CH_3$ )<sub>3</sub>が得られることを見出した。

【0013】反応後、溶媒類を減圧留去し、残ったスラリーを真空蒸留すると(50°C/0.3 Torr)、淡黄色の液体が得られた。この液体を、Pt含有量分析、

## 5

CH分析および $^1\text{H}$ -NMR分析からトリメチル(エチルシクロペンタジエニル)白金( $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4$ )Pt( $\text{CH}_3$ ) $_3$ と同定した。融点は $-78^\circ\text{C}$ 以下であり、 $-78^\circ\text{C}$ で粘りような液体で結晶化しない。室温での粘度は約5cP程度である。空気中で安定で水と反応しにくい。熱安定性が高く、Ar雰囲気1気圧下のTG-DTAによれば、 $170^\circ\text{C}$ で100%蒸発した。

【0014】本発明は、電子材料の原料として使い得る高純度のトリメチル(エチルシクロペンタジエニル)白金( $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4$ )Pt( $\text{CH}_3$ ) $_3$ を合成する方法でもある。

【0015】また本発明は、トリメチル(エチルシクロペンタジエニル)白金( $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4$ )Pt( $\text{CH}_3$ ) $_3$ を用いて、CVD法でPt含有薄膜をつくる方法でもある。この化合物を $20\sim 100^\circ\text{C}$ 程度に保ち、この液にキャリアガスをバブリングさせ蒸発同伴させ、熱分解反応器中に送り、水素雰囲気中 $100\sim 300^\circ\text{C}$ の基板上で熱分解させるとPt薄膜が形成できる。供給方式としては、バブリングで蒸発供給する代わりに、液体マスフローコントローラーで供給して蒸発させる方式

も可能である。

【0016】本発明で、炭素や酸素を含有しないPt薄膜を形成するためには、水素雰囲気下で熱分解することが必要である。熱的に分解させる方法のほかに、 $308\text{nm}$ のXeClエキシマレーザーや $351$ と $364\text{nm}$ のアルゴンイオンレーザーで基板を照射し、熱分解を加速することも可能である。

## 【0017】

【実施例1】トリメチル(エチルシクロペンタジエニル)白金( $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4$ )Pt( $\text{CH}_3$ ) $_3$ の製造  
リフラックスコンデンサー、温度計、滴下ロート、攪拌羽根を備えた1l四口フラスコを真空置換しアルゴン雰囲気とし、トルエン600mlを仕込み、次いで、トリメチルヨード白金Pt( $\text{CH}_3$ ) $_3\text{I}$  34.5g(94mmol)を仕込み溶解させた。この反応フラスコを $-78^\circ\text{C}$ に冷却し、攪拌しながら、滴下ロートからナトリウムエチルシクロペンタジエニドNa( $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4$ ) 14.0g(121mmol)のTHF溶液60mlを添加した。 $-78^\circ\text{C}$ で30分攪拌後、徐々に室温まで昇温し、室温で30分攪拌した。次いで減圧下で溶媒類を留去すると、スラリーとなった。これを0.3Torrで真空蒸留すると、 $50\sim 55^\circ\text{C}$ の留分として淡黄色の液体が16.1g得られた。この液体は、以下の同定によりトリメチル(エチルシクロペンタジエニル)白金( $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4$ )Pt( $\text{CH}_3$ ) $_3$ であり、48.0mmolに相当し、収率51%であった。

## 【0018】同定

(1) Pt分析値 57.5wt%(理論値 58.52wt%)

(2) CH分析 C36.42wt% H5.4

## 6

9wt%(理論値 C36.03wt% H5.44wt%)

(3)  $^1\text{H}$ -NMR

装置 BRUKER AC300P(300MHz)

溶媒  $\text{CDCl}_3$  方法 1D

スペクトルと帰属

$\delta\text{H}(\text{ppm})$  プロトン数 帰属

0.70~0.97 9H 3Me

1.14 3H  $\text{CH}_3$ ; Et

2.32 2H  $\text{CH}_2$ ; Et

5.32~5.54 4H CH; Cyclopentadienyl

## 【0019】物性と純度

(4) 融点  $-78^\circ\text{C}$ 以下

(5) 蒸気圧  $50\sim 55^\circ\text{C}/0.3\text{Torr}$

(6) 密度 約 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$

(7) 粘度 約5cP(室温)

(8) 反応性 空気、水とは反応せず安定

(9) 熱安定性  $150^\circ\text{C}$ で安定

(10) TG-DTA

測定条件; Ar1気圧下、試料重量10.10mg、昇温速度 $10.0^\circ\text{C}/\text{min}$

結果; 約 $30^\circ\text{C}$ から減量が開始し、 $150^\circ\text{C}$ で50%、 $170^\circ\text{C}$ で100%減量した。

## (11) 純度

不純物分析値(単位ppm)

Fe 1, Al<1, Si 2, Na 1, Ca. 2, 上記のとおり高純度であった。

## 【0020】

【実施例2】トリメチル(エチルシクロペンタジエニル)白金( $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4$ )Pt( $\text{CH}_3$ ) $_3$ を用いたCVD法による純Pt薄膜の製造  
原料容器および熱分解反応器の全系を大気圧下に保った。トリメチル(エチルシクロペンタジエニル)白金( $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4$ )Pt( $\text{CH}_3$ ) $_3$  14gを充填した原料容器を $35^\circ\text{C}$ の恒温槽に入れ、キャリアガスArを20sccmでバブリングし、このガスにトリメチル(エチルシクロペンタジエニル)白金を蒸発同伴させ、熱分解反応器に導入した。同時に水素ガス50sccmも熱分解反応器に導入した。熱分解反応器中では、 $150^\circ\text{C}$ に加熱されたSi基板がセットされており、トリメチル(エチルシクロペンタジエニル)白金がこの基板上において分解し、純Pt薄膜が20分間で40nmの厚みに形成された。XRDより、金属Ptであることを同定した。膜を溶解し、金属不純物をICP発光分析で分析したが、Pt以外の金属不純物は検出されなかった。

## 【0021】

【発明の効果】本発明のトリメチル(エチルシクロペンタジエニル)白金( $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4$ )Pt( $\text{CH}_3$ )

7

3は、室温で液体であり、35℃付近でも十分な蒸気圧を有しているので、CVD原料として、ガスバブリングないし液体マスフローコントローラーにより定量的に供給

8

でき、水素雰囲気下の熱分解で基板上にPt薄膜を形成することができる。本発明により、量産性に優れたCVD法で純Ptの薄膜を形成できる。